



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08253606 A**(43) Date of publication of application: **01.10.96**

(51) Int. Cl.

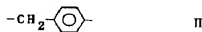
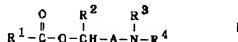
C08J 7/00**B05D 1/04****B05D 3/04****B05D 7/02****C08K 5/17**(21) Application number: **07055701**(22) Date of filing: **15.03.95**(71) Applicant: **DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD**(72) Inventor: **SHIRAIWA TETSUO****(54) IMPROVEMENT OF ELECTROCONDUCTIVITY OF RESIN MOLDING AND ELECTROSTATIC COATING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To modify the subject electroconductivity by kneading a raw material for a resin molding with a prescribed nitrogen-containing compound, molding, and subjecting the molding to corona discharge treatment, by using a resin having low electroconductivity, without damaging physical properties and hue of the resin.

CONSTITUTION: (A) A raw material for a resin molding (e.g. a polyolefin resin such as polypropylene) is kneaded with (B) a nitrogen-containing compound of formula I [R^1 is a 5-20C alkyl or alkenyl; R^2 is H or CH_3 ; R^3 and R^4 are each a 1-4C alkyl; A is $(CH_2)_n$ or a group of formula II; (n) is 1-5] (e.g. 2-dimethylaminoethyl caproate, etc.). The kneaded material is molded and the surface of the prepared molding is subjected to corona discharge (e.g. at about 10-100KV impressed voltage for 2100 seconds) to modify the electroconductivity of the objective molding. The amount of the component B used is preferably 0.01-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



特開平8-253606

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 3		C 0 8 J 7/00	3 0 3
B 0 5 D 1/04			B 0 5 D 1/04	J
3/04			3/04	C
7/02			7/02	
C 0 8 K 5/17	K A Y		C 0 8 K 5/17	K A Y
			審査請求 未請求 請求項の数 3	O L (全 5 頁)
(21) 出願番号	特願平7-55701		(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成7年(1995)3月15日		(72) 発明者	白岩 徹男 大阪府寝屋川市松屋町13-1-1106
			(74) 代理人	弁理士 葛田 環子 (外2名)

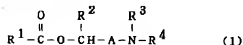
(54) 【発明の名称】 樹脂成形体の導電性改良方法および静電塗装方法

(57) 【要約】


コロナ放電処理後の該成形体に荷電を有する塗料を噴霧して付着させる。

【構成】 樹脂成形体原料に、下記一般式 (1) で表わされる含窒素化合物を練り込み、その混練物を成形し、得られた成形体の表面をコロナ放電処理する。さらに、

【化1】



【式中、 R^1 は炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基であり、 R^2 は-Hまたは $-\text{CH}_3$ であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基であって両者は互いに同一でも異なってもよい。

Aは $-(\text{CH}_2)_n-$ または $-\text{CH}_2-$  を表わし、ここでnは1～5である。

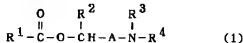
【効果】 導電性の低い樹脂を使用して、その樹脂物性および色相を実質的に害することなく、著しく導電性を改良した樹脂成形体を得ることができ、さらに、塗着効

率、表面外観、生産性等に優れた静電塗装が可能である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂成形体原料に、下記一般式 (1) で表わされる含窒素化合物を練り込み、その混練物を成形 *



【式中、 R^1 は炭素数 5～21 のアルキル基またはアルケニル基であり、 R^2 は H または $-\text{CH}_3$ であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基であって両者は互いに同一でも異なってもよい。

A は $-(\text{CH}_2)_n-$ または $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わし、ここで n は 1～5 である。]

【請求項 2】 一般式 (1) で表わされる含窒素化合物の使用量が、樹脂成形体原料 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形体の導電性改良方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の方法で得られた樹脂成形体に荷電を有する塗料を噴霧して付着させることを特徴とする樹脂成形体の静電塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂成形体の導電性改良方法および静電塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 従来、樹脂成形体の導電性を改良した後に静電塗装する方法としては、例えば特開昭 50-66538 号公報記載のように、樹脂成形体表面に、導電性金属粉末を含有した導電塗料を塗布する等して導電性のプライマー層を形成し、導電性をもたせてから静電塗装を行なう方法、または、カーボンブラック、カーボンファイバー、導電性マイカ等の無機質系導電物質を樹脂成形体原料に練り込んだ後に成形し、これに静電塗装を行なう方法等がある。

【0003】 しかしながら、特開昭 50-66538 号公報記載のように、樹脂成形体表面に導電性プライマー層を形成する場合には、樹脂成形体表面と導電性プライマーとの密着性が悪く、これを改良するためには多種類の導電性プライマー層を多層にわたって形成せざるを得ない。このことから、導電性や生産性に問題を生ずるだけでなく、多種類の導電性プライマーを使用することによる塗布の際のロスやコストの面にも問題があった。

【0004】 さらに、カーボンブラック、カーボンファイバー、導電性マイカ等の無機質系導電物質を練り込んだ成形体に静電塗装する場合には、これらの物質を樹脂成形体原料に多量に練り込まざるを得ないため、樹脂成

2

* し、得られた成形体の表面をコロナ放電処理することを特徴とする樹脂成形体の導電性改良方法。

【化 1】

※ 形体の物質劣化が起こりやすく、また、樹脂成形体の着色により静電塗装表面の色相に影響する等の問題があった。

【0005】 また最近、特開平 3-101875 号公報記載のポリオキシアルキレンポリオールと溶性電解質塩との錯体を、樹脂成形体原料に練り込み、その混練物を成形し、得られた成形体の表面をプラズマ処理した後、静電塗装する方法が開示されたが、この方法はプラズマ処理がバッチ式のために生産性に劣り、しかも減圧下で成形品を処理しなければならないという問題があった。

【0006】 本発明は、このような従来法の欠点を解消し、樹脂成形体の物性および色相に問題を生ずることなく、生産性に優れた樹脂成形体の導電性改良方法を提供すること、さらに、塗着性、付着性、生産性に優れた樹脂成形体の静電塗装方法を提供することを課題とする。

【0007】

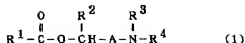
【課題を解決するための手段】 本発明では、特定の含窒素化合物を、樹脂成形体原料に練り込み、成形した後、成形体表面をコロナ放電処理することにより、導電性が改良されること、および、これにより、成形体表面を静電塗装特性に適したものに改質し得ることを見出し、上記課題を解決した。

【0008】 すなわち、本発明は、樹脂成形体原料に、下記一般式 (1) で表わされる含窒素化合物を練り込み、その混練物を成形し、得られた成形体の表面をコロナ放電処理することを特徴とする樹脂成形体の導電性改良方法である。さらに、本発明は、コロナ放電処理後の該成形体に荷電を有する塗料を噴霧して付着させることを特徴とする樹脂成形体の静電塗装方法である。

【0009】

【化 2】

※



【式中、 R^1 は炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基であり、 R^2 は H または $-\text{CH}_3$ であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基であって両者は互いに同一でも異なってもよい。

A は $-(\text{CH}_2)_n-$ または $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わし、ここで n は1～5である。】

【0010】本発明の方法では、成形後、樹脂成形体の表面層に存在する一般式(1)で表わされる含窒素化合物が、コロナ放電処理によってより活性化され、一部が四級化されることにより、成形体の表面抵抗値が低下し、従来になく著しく導電性の改良された品質のよい樹脂成形体を生産性よく得ることができる。さらに、コロナ放電処理による表面改質効果も加わって、塗着性に優れた静電塗装が可能となる。

【0011】一般式(1)において、 R^1 は、炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基で、好ましくは炭素数7～17のアルキル基またはアルケニル基であり、特に好ましくは炭素数9～15のアルキル基またはアルケニル基である。

【0012】本発明では、樹脂成形体原料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ゴム入りポリプロピレン(エチレン-プロピレン系共重合ゴム含有)等のポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール樹脂等の表面抵抗値の高い樹脂がいずれも使用できる。

【0013】一般式(1)で表わされる含窒素化合物としては、例えば、カプロン酸2-ジメチルアミノエタノール、カプロン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、カプロン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、カプリル酸2-ジメチルアミノエタノール、カプリル酸2-ジエチルアミノエタノール、カプリル酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、カプリル酸1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、カプリン酸2-ジメチルアミノエタノール、カプリン酸2-ジブチルアミノエタノール、カプリン酸3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、カプリン酸1-ジブチルアミノ-2-プロパノール、ウンデシル酸2-ジメチルアミノエタノール、ウンデシル酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ウンデシル酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ウンデシル酸6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、ラウリン酸2-ジメチルアミノエタノール、ラウリン酸2-ジエチルアミノエタノール、ラウリン酸2-ジブチルアミノエタノール、ラウリン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ラウリン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ラウリン酸4-ジメチルアミノフェニルアルコール、ミリスチン酸2-ジメチルアミノエタノール、

*ミリスチン酸2-ジエチルアミノエタノール、ミリスチン酸3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、ミリスチン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ペンタデシル酸2-ジメチルアミノエタノール、ペンタデシル酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ペンタデシル酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、パルミチン酸2-ジメチルアミノエタノール、パルミチン酸2-ジブチルアミノエタノール、パルミチン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、パルミチン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、パルミチン酸4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、ステアリン酸2-ジメチルアミノエタノール、ステアリン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ステアリン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、オレイン酸2-ジメチルアミノエタノール、オレイン酸3-ジブチルアミノ-1-プロパノール、ベヘン酸2-ジメチルアミノエタノール、ベヘン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ベヘン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール等の脂肪酸エステルが挙げられる。

【0014】これらの脂肪酸エステルは、炭素数6～22の脂肪酸と、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジブチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、3-ジブチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、1-ジブチルアミノ-2-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、4-ジメチルアミノフェニルアルコール等のN、N-ジアルキルアミノアルコールとの反応により得られる。その反応は、公知のエステル生成の反応方法により行なわれる。すなわち、140～230℃の温度下にて加熱することにより、反応は進行する。反応の進行度合いは、酸価の測定によりチェックする。

【0015】上記一般式(1)で表わされる含窒素化合物の使用量は、樹脂成形体原料100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部である。0.01重量部未満だと、できあがった樹脂成形体の導電性が充分でない。また、10重量部を超える添加は、導電性の

向上には好ましいが、樹脂との相溶性の点で物性劣化および表面ブリードを生じるので、大きな利点はない。

【0016】なお、一般式(1)で表わされる含窒素化合物を樹脂成形体原料に練り込んで添加する際には、本発明の効果を本質的に変えない限りにおいて、他の帯電防止剤や加工安定剤等を併用することができる。

【0017】一般式(1)で表わされる含窒素化合物を樹脂成形体原料に練り込む方法としては、二軸式押出し機式、熱ロール式等の一般的に用いられる方法がいずれも使用でき、樹脂成形体の成形方法としても、射出成形、カレンダー加工、圧縮成形、SMC法等がいずれも使用できる。

【0018】また、コロナ放電処理としては、常圧において、2つの導体間に高電圧を印加すると発生するコロナを、被処理物(成形体)の表面に接触させる方法を用いる。その処理条件は、コロナ放電が発生する条件であればよく、例えば、印加電圧が10~100KV程度で、処理時間が100秒以下程度でよい。

【0019】次に、静電塗装方法としては、電気遠心力エア、エアレス霧化式塗装機等による方法がいずれも使用でき、印加電圧は-30KV~-120KV程度である。また、塗料の種類は、ウレタン系、アクリル系、アルキッド系、メラミン系等の通常用いられている塗料がいずれも使用できる。

【0020】

【実施例】

実施例1~4

表1に示すように、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量を、樹脂成形体原料1kgに添加し、二軸押出し機を用いて180℃で10分間混練してベレット *30

*を得た。このベレットを射出成形機(新潟工所製、ハイパーショット)を用いて成形し、230mm×230mm×3mmの成形体を得た。この成形体の表面を、印加電圧30KVで、20秒間コロナ放電処理(高周波電源:春日電機社製、高周波電源装置HFS-203)し、テストピースを作成した。直ちに、このテストピースの表面抵抗と引張強さを測定した。表面抵抗は、YHP(横河ヒューレットパッカート)社製の超絶縁抵抗計4329A型を用いて、印加電圧500Vで、電圧をかけてから30秒後に測定した(湿度65%、気温20℃)。引張強さは、JIS K 7113に従って測定した。

【0021】次に、上記で得たテストピースをアースし、静電圧-40KV、レシプロストローク400mm、吹きつけ距離300mm、コンベア速度2.2m/分の塗装機(ランズバーク・グマ社製、μBEL30φ)で、ウレタン系塗料(日本ビーケミカル社製、R-315)を静電塗装し、120℃で30分間乾燥後、膜厚と塗着効率を測定した。

20 【0022】各測定結果を表1に示す。

【0023】比較例1~6

含窒素化合物とコロナ放電処理を表2に示すようにした以外は、実施例1~14と同様にして行なった。

【0024】各測定結果を表2に示す。

【0025】表1、2から明らかなように、本発明における成形体の樹脂物性、導電性、および塗装物の塗着効率等は優れている。

【0026】

【表1】

	一般式(1)で 表わされる含窒 素化合物の種類	添加量 g (重量部) *1	樹脂成 形体原 料*2	コロナ 放電 処理	表面抵抗 (Ω)	引張強さ (kg/cm ²)	膜厚 (μ m) *3	塗着効率 (%) *4
実施例1	A	10 (1)	PP	有り	8.1×10^{10}	320	33	79
実施例2	B	10 (1)	PP	有り	5.2×10^{10}	322	34	80
実施例3	C	10 (1)	PP	有り	2.5×10^{10}	324	36	84
実施例4	D	10 (1)	PP	有り	4.6×10^{10}	325	35	83
実施例5	E	10 (1)	PP	有り	7.9×10^{10}	326	34	80
実施例6	F	10 (1)	PP	有り	1.7×10^{11}	327	32	78
実施例7	G	10 (1)	PP	有り	8.0×10^{10}	323	33	80
実施例8	H	10 (1)	PP	有り	8.9×10^{10}	325	33	80
実施例9	D	0.3 (0.03)	PP	有り	3.7×10^{11}	331	32	78
実施例10	D	0.8 (0.08)	PP	有り	1.4×10^{11}	329	33	80
実施例11	D	40 (4)	PP	有り	2.3×10^{10}	318	35	83
実施例12	D	80 (8)	PP	有り	1.6×10^{10}	314	36	84
実施例13	C	10 (1)	PE	有り	4.3×10^{10}	151	35	83
実施例14	C	10 (1)	ABS	有り	4.7×10^{10}	403	34	80

A : カブロン酸2-ジメチルアミノエタノール

B : カプリル酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール

C : ラウリン酸2-ジメチルアミノエタノール

D : ミリスチン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール

E : ステアリン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール

F : ペン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール

G : ウンデシル酸6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール

H : パルミチン酸4-ジメチルアミノ-1-ブタノール

*1 : () 内は、樹脂成形体原料100重量部に對する含窒素化合物の添加重量部

*2 : PP (ポリプロピレン樹脂; ユニオンポリマー社製、ME230)

PE (ポリエチレン樹脂; ダイヤポリマー社製、三菱ポリエチLDZF-51)

ABS (ABS樹脂; ウベサイコン社製、サイコラックT)

*3 : 膜厚は成形体断面の顕微鏡観察により、肉眼で測定した。

*4 : 塗着効率は塗装前後の重量差と吐出した塗料の総乾重量との関係より、以下の式で求めた。

塗着効率 (%) = (テストピースの塗装後の重量 - テストピースの塗装前の重量)

÷ 吐出した塗料の総乾重量 × 100

【0027】

【表2】

	一般式(1)で 表わされる含窒 素化合物の種類	添加量 g (重量部) *1	樹脂成 形体原 料*2	コロナ 放電 処理	表面抵抗 (Ω)	引張強さ (kg/cm ²)	膜厚 (μ m) *3	塗着効率 (%) *4
比較例1	無し	0	PP	有り	2.1×10^{16}	330	8	25
比較例2	C	10 (1)	PP	無し	1.2×10^{16}	324	7	23
比較例3	無し	0	PE	有り	1.7×10^{16}	162	7	23
比較例4	C	10 (1)	PE	無し	1.4×10^{16}	151	8	25
比較例5	無し	0	ABS	有り	2.4×10^{16}	410	8	25
比較例6	C	10 (1)	ABS	無し	2.0×10^{16}	403	7	23

C : ラウリン酸2-ジメチルアミノエタノール

*1、*2、*3、*4 : 表1と同じ。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、導電性の低い樹脂を使
用して、その樹脂物性および色相を実質的に害すること*なく、著しく導電性を改良した樹脂成形体を得ることが
でき、さらに、塗着効率、表面外観、生産性に優れた
静電塗装が可能である。

*50